

Title:

**JP2001288269A2: METHOD FOR
MANUFACTURING
ORGANOPOLYSILOXANE EMULSION**

Derwent Title:

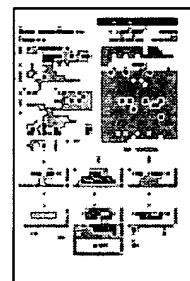
Manufacturing method of highly polymerized organopolysiloxane emulsion, used in textile finish, mold release agent and coating agent.
[Derwent Record]

Country:

JP Japan

Kind:

A2 Document Laid open to Public inspection !
(See also: [JP03724554B2](#))



[View Image](#)

1 page

Inventor:

OSAWA YOSHITO;

Assignee:

SHIN ETSU CHEM CO LTD

[News, Profiles, Stocks and More about this company.](#)

Published / Filed:

2001-10-16 / 2000-04-04

Application

JP20000000102373

Number:

IPC Code:

Advanced: [C08G 77/44](#);
Core: [C08G 77/00](#);
IPC-7: [C08G 77/44](#);

Priority Number:

2000-04-04 **JP20000000102373**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a highly polymerized siloxane latex emulsion, with less by-production of low molecular siloxanes, useful as a fiber processing agent, a releasing agent, or a coating agent, all containing less volatile siloxanes.

SOLUTION: The organopolysiloxane emulsion is characterized in that it is manufactured by a method wherein an emulsion mainly comprising (A) the organopolysiloxane described by general formula (1) with the ends

blocked by alkoxy groups, (B) a surfactant and (C) water is polymerized in the presence of an acid or alkali catalyst and then neutralized. In general formula (1), Rs are the same or different univalent organic groups, Xs are the same or different alkyl groups, and $9 \leq n \leq 700$.

COPYRIGHT: (C)
2001, JPO

INPADOC
Legal Status:

Family:

Other Abstract
Info:

None

Get Now: [Family Legal Status Report](#)

[Show 2 known family members](#)

None

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-288269
(P2001-288269A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル (参考)

C 0 8 G 77/44

C 0 8 G 77/44

4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-102373 (P2000-102373)

(22) 出願日 平成12年4月4日 (2000. 4. 4)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 大沢 芳人

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

Fターム (参考) 4J035 BA02 CA01N CA06N CA062

CA13N CA132 CA14N CA142

CA19N CA192 CA26N CA262

GA01 GB02 GB04 GB08 LA08

LB01 LB08 LB09

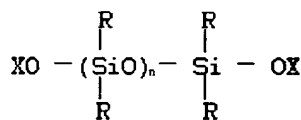
(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

端アルコキシ基封鎖オルガノポリシロキサン

【解決手段】 (A) 下記一般式 (1) で示される末

【化1】



... (1)

(式中、Rは互いに同一又は異種の一価の有機基、Xは互いに同一又は異種のアルキル基であり、 $9 \leq n \leq 70$ である。)

(B) 界面活性剤

(C) 水

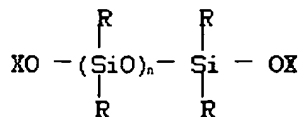
を主成分とするエマルジョンを酸性又はアルカリ性触媒存在下で重縮合させ、その後中和することを特徴とする

オルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法。

【効果】 本発明によれば、低分子シロキサンが少ない高重合度シロキサンラテックスエマルジョンを製造することが可能であり、これらのエマルジョンは揮発性シロキサンの少ない繊維処理剤、離型剤、コーティング剤などとして有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (1) で示される末端



(式中、Rは互いに同一又は異種の一価の有機基、Xは互いに同一又は異種のアシル基であり、 $9 \leq n \leq 70$ である。)

(B) 界面活性剤

(C) 水

を主成分とするエマルジョンを酸性又はアルカリ性触媒存在下で重縮合させ、その後中和することを特徴とするオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法。

【請求項 2】 重縮合を $0 \sim 30^\circ\text{C}$ の温度で $5 \sim 200$ 時間行うようにした請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 オルガノポリシロキサンエマルジョン中のオルガノポリシロキサンが、ケイ素原子数 10 以下の環状低分子シロキサン含有量が 6 重量%以下のものである請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

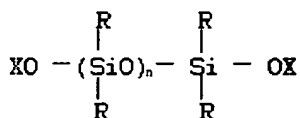
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高重合度オルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法に関し、特に環状低分子シロキサン含有量の少ないオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】高重合度オルガノポリシロキサン、とりわけ両末端が反応性のオルガノポリシロキサンの乳化物は、架橋剤と触媒を添加することにより良好な硬化性の組成物を与え、繊維処理剤、離型剤、各種コーティング用途に好適に使用されている。

【0003】従来、高重合度オルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法としては、環状オルガノポリシロキサンを乳化後、酸触媒またはアルカリ触媒で乳化重合する方法が知られている。しかしながら、この方法は平衡化反応であるため、揮発性の環状低分子シロキサンがシロキサン中 10～15%程度残存してしまう。



(式中、Rは互いに同一又は異種の一価の有機基、Xは互いに同一又は異種のアシル基であり、 $9 \leq n \leq 70$ である。)

(B) 界面活性剤

(C) 水

を主成分とするエマルジョンを酸性又はアルカリ性触媒存在下で重縮合させ、その後中和することを特徴とする

アルコキシ基封鎖オルガノポリシロキサン

【化 1】

... (1)

【0004】また、揮発性の低分子シロキサンを低減化したオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法としては、両末端ヒドロキシオルガノポリシロキサン、触媒からなるエマルジョンを 40°C 以下で重合させる方法 (特開平 4-178429 号)、両末端ヒドロキシオルガノポリシロキサンと両末端アミノキシオルガノポリシロキサンを乳化重合する方法 (特開平 4-198321 号)、両末端ヒドロキシオルガノポリシロキサンを特定のスルホン酸存在下に乳化重合する方法 (特開平 11-71522 号) などがある。しかしながら、両末端ヒドロキシオルガノポリシロキサンを使用した方法では、高重合度のオルガノポリシロキサンを得ることが困難であった。

【0005】本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、高重合度で、しかも環状低分子シロキサン含有量の少ないオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式 (1) で示される末端アルコキシ基封鎖オルガノポリシロキサンを重縮合すること、特に $0 \sim 30^\circ\text{C}$ の温度で $5 \sim 200$ 時間重縮合することにより、高重合度のオルガノポリシロキサンを得ることができ、しかもこのオルガノポリシロキサンは、環状低分子シロキサン含有量が少ないもので、特にケイ素原子数 10 以下の環状低分子シロキサン含有量を 6 重量%以下とすることができることを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】従って、本発明は、

(A) 下記一般式 (1) で示される末端アルコキシ基封鎖オルガノポリシロキサン、

【0008】

【化 2】

... (1)

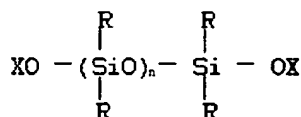
オルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法を提供する。

【0009】本発明で得られるオルガノポリシロキサンは、低分子シロキサン含有量が少なく、このため処理時に低分子シロキサンの揮散が少ないので、環境汚染が少ないものである。また、得られるオルガノポリシロキサンの重合度は、従来技術のものに比べて高重合度であ

り、特性も優れたものであり、繊維処理剤や離型剤、コーティング剤として有用である。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のオルガノポリシロキサンエマルジョンの製造方法は、

- (A) 末端アルコキシ基封鎖オルガノポリシロキサン
- (B) 界面活性剤



(式中、Rは互いに同一又は異種の一価の有機基、Xは互いに同一又は異種のアルキル基であり、 $9 \leq n \leq 700$ である。)

【0013】ここで、Rは同一または異種の好ましくは炭素数1～20の一価有機基であり、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルなどのアルキル基、フェニル、トリル、ナフチルなどのアリール基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、テトラデシルオキシなどのアルコキシ基、ビニル、アリルなどのアルケニル基、或いはこれらの有機基構造中の水素原子の一部をハロゲン原子や、アミノ、アクリロキシ、メタクリロキシ、エポキシ、メルカプト、カルボキシル等の極性基含有の有機基で置換したものなどが挙げられる。ここで、Rの90モル%以上はメチル基であることが望ましい。

【0014】Xは同一または異種の好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、メチル、エチル、プロピル、ブチル基などである。この末端基がヒドロキシ基の場合には抽出時のシロキサン粘度が150 Pa・s程度にしなければならず、それ以上にする場合には分岐単位の導入が必要である。末端基がアルコキシ基である場合には分岐単位の導入なしでも抽出時のシロキサン粘度が2,000 Pa・s以上の生ゴムまで高重合度化することが可能である。なお、本発明において分岐単位としてトリアルコキシシラン、分岐単位含有オルガノポリシロキサンなどを併用することは差し支えない。反応の面からXは好ましくはメチル、エチル、プロピル基である。より好ましくはメチル基、エチル基である。

【0015】なお、このオルガノポリシロキサン中のSi数10以下の環状低分子シロキサン含有量が6重量%より多い場合には、重合後のシロキサンポリマー中のSi数10以下の環状低分子シロキサン含有量が6重量%を超えてしまうため、6重量%以下まで低分子シロキサン量を調節したものを使用することが好ましい。この場合、nは9より小さいとSi数10以下の環状低分子シ

(C) 水

を主成分とするエマルジョンを重縮合する。

【0011】この場合、(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、下記一般式(1)で示されるものを使用する。

【0012】

【化3】

... (1)

ロキサン含有量を6重量%以下に調節するのが難しく、700より大きいとエマルジョン化した際の安定性が悪くなることから、 $9 \leq n \leq 700$ である必要がある。

【0016】次に、(B)成分である界面活性剤は、

(A)成分を水中に均一分散させるためのものであり、特に制限はないが、例えばアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩、アルキルアミン酢酸塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤等があり、これらを単独または数種併用して使用することができる。

【0017】この(B)成分の使用量は適宜選定されるが、(A)成分100重量部に対し、(B)成分0.1～50重量部、特に0.3～20重量部とすることが好ましい。

【0018】本発明においては、上述した(A)成分、

(B)成分をホモキサー、ホモジナイザーなどの乳化機を使用して(C)成分である水中に均一に乳化分散した後、液温度を0～30℃とすることが好ましく、必要に応じて触媒として硫酸、塩酸、リン酸、酢酸、ギ酸、乳酸、トリフロロ酢酸などの酸性物質、または水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリ性物質を添加し、5～200時間程度反応を実施する。なお、この際(B)成分である界面活性剤としてアルキルベンゼンスルホン酸のような酸型界面活性剤を使用する場合にはそれ自身が触媒として作用するため触媒をあらたに添加する必要はない。重合時間が5時間より短い場合は縮重合反応が不十分であり、200時間より多くても重縮合反応による重合変化はなく、平衡化反応に伴う低分子シロキサンの副生が多くなるため、5～200時間であることが好ましい。より好ましくは、10～100時間である。重合時の液温度が30℃を超える場合には平衡化反応が優先的に進行するため低分子シロキサンが多く副生してしまうおそれがある。このため、アルコキシ基同士の縮合反応を優先的に進行させるため液温度は30℃以下であることが好ましい。0℃より低い場

合には、凍結によりエマルジョン安定性が悪くなってしまうので、0～30℃であることが好ましい。より好ましくは0～25℃、さらに好ましくは0～20℃である。

【0019】重合終了後は、酸性触媒を使用した場合には炭酸ナトリウム、アンモニア、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンなどのアルカリ物質で、アルカリ性触媒を使用した場合には酢酸、ギ酸、リン酸、塩酸などの酸性物質で中和すればよい。

【0020】

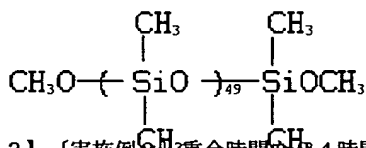
【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、下記例において、%は重量%を示す。

【0021】【実施例1】Si数10以下の環状低分子シロキサン含有量が2.7%であり、下記式で示される末端アルコキシオルガノポリシロキサン（シロキサンA）500g、15%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液100gを2リットルポリエチレン製ビーカーに仕込み、ホモキサーで均一に乳化した後、水350gを徐々に加えて希釈し、圧力50MPaで高圧ホモジナイザーに2回通し、均一な白色エマルジョンを得た。このエマルジョンを5℃に冷却し、10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液50gを添加し48時間重合反応を行った。その後、3%アンモニア水10gでpH8に中和し「エマルジョンA」を得た。このエマルジョンは105℃で3時間乾燥後の不揮発残分が49.0%であった。

【0022】

【化4】

シロキサンA



【0023】【実施例2】重合時間を24時間にした以外は、実施例1と同様にして「エマルジョンB」を得た。このエマルジョンは105℃で3時間乾燥後の不揮発残分が49.5%であった。

【0024】【実施例3】触媒として10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液50gの代わりに28%乳酸水溶液50gを使用して、中和時に29%アンモニア水を10g使用したこと以外は、実施例1と同様にして「エマルジョンC」を得た。このエマルジョンは105℃で3時間乾燥後の不揮発残分が49.7%であった。

【0025】【実施例4】触媒として10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液50gの代わりに18%酢酸水溶液50gを使用して、中和時に29%アンモニア水を10g使用したこと以外は、実施例1と同様にして「エマルジョンD」を得た。このエマルジョンは105℃で

3時間乾燥後の不揮発残分が49.6%であった。

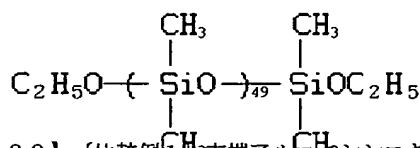
【0026】【実施例5】重合温度を20℃にした以外は、実施例1と同様にして「エマルジョンE」を得た。このエマルジョンは105℃で3時間乾燥後の不揮発残分が47.8%であった。

【0027】【実施例6】Si数10以下の環状低分子シロキサン含有量が2.1%であり、下記式で示される末端アルコキシオルガノポリシロキサン（シロキサンB）を使用し、重合時間を96時間としたこと以外は実施例1と同様にして「エマルジョンF」を得た。このエマルジョンは105℃で3時間乾燥後の不揮発残分が48.2%であった。

【0028】

【化5】

シロキサンB

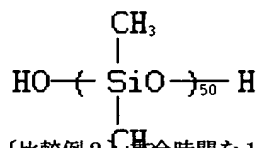


【0029】【比較例1】末端アルコキシシロキサンの代わりにSi数10以下の環状低分子シロキサン含有量が0.6%であり、下記式で示される末端ヒドロキシオルガノポリシロキサン（シロキサンC）を使用したこと以外は実施例1と同様にして「エマルジョンG」を得た。このエマルジョンは105℃で3時間乾燥後の不揮発残分が49.7%であった。

【0030】

【化6】

シロキサンC



【0031】【比較例2】重合時間を120時間に代えたこと以外、比較例1と同様にして「エマルジョンH」を得た。このエマルジョンは105℃で3時間乾燥後の不揮発残分が48.1%であった。

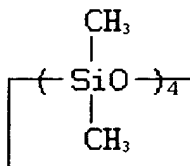
【0032】【比較例3】下記式で示されるジメチルシクロシロキサン（シロキサンD）500g、15%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液100gを2リットルポリエチレン製ビーカーに仕込み、ホモキサーで均一に乳化した後、水350gを徐々に加えて希釈し、圧力50MPaで高圧ホモジナイザーに2回通し、均一な白色エマルジョンを得た。このエマルジョンに10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液50gを添加し50℃で24時間重合反応を行ない、さらに15℃で24時間熟成を行った。その後、3%アンモニア水12gでpH8に中和し「エマルジョンI」を得た。このエマルジョンは1

05℃で3時間乾燥後の不揮発分が44.9%であった。

【0033】

【化7】

シロキサンD



【0034】表1に上記実施例、比較例のエマルジョン製造条件を示し、表2に得られたエマルジョンの物性を示す。

【0035】

【表1】

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
乳化組成									
シロキサンA(g)	500	500	500	500	500				
シロキサンB(g)						500			
シロキサンC(g)							500	500	
シロキサンD(g)									500
15%LSN水溶液(g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水(g)	350	350	350	350	350	350	350	350	350
乳化重合条件									
10%DBS水溶液(g)	50	50			50	50	50	50	50
28%乳酸水溶液(g)			50						
18%酢酸水溶液(g)				50					
重合温度(℃)	5	5	5	5	20	5	5	5	5
重合時間(hr)	48	24	48	48	48	96	48	120	24
熟成温度(℃)									15
熟成時間(hr)									24
中和条件									
3%アモニア水(g)	10	10			10	10	10	10	12
29%アモニア水(g)			10	10					
生成エマルジョン									
揮発分(%)	49	49.5	49.7	49.6	47.8	48.2	49.7	48.1	44.9
エマルジョン記号	A	B	C	D	E	F	G	H	I

【0036】

【表2】

物性	Si数10以下の環状低分子シロキサン含有量 (%：対シロキサン)	抽出シロキサン粘度 (Pa·s)	硬化性
実施例1 エマルジョンA	3.8	2,000以上	弾性のあるゴム皮膜状
実施例2 エマルジョンB	3.1	560	弾性のあるゴム皮膜状
実施例3 エマルジョンC	3.7	2,000以上	弾性のあるゴム皮膜状
実施例4 エマルジョンD	3.7	2,000以上	弾性のあるゴム皮膜状
実施例5 エマルジョンE	5.8	1,200	弾性のあるゴム皮膜状
実施例6 エマルジョンF	4.3	2,000以上	弾性のあるゴム皮膜状
比較例1 エマルジョンG	3.7	140	ゴム皮膜状にならない (軟ゴム状)
比較例2 エマルジョンH	4.2	140	ゴム皮膜状にならない (軟ゴム状)
比較例3 エマルジョンI	11.8	2,000以上	弾性のあるゴム皮膜状

【0037】〔Si数10以下の環状低分子シロキサン含有量〕エマルジョン1ccにメタノール10cc、n-ヘキサン10ccを添加、振とうしてシロキサンを抽出したヘキサン相のGPC分析により定量した。

【0038】〔抽出シロキサン粘度〕エマルジョン200ccをIPA800ccに攪拌しながら添加してシロキサンを分離し、105℃で3時間乾燥後に回転粘度計で測定した。

【0039】〔硬化性〕エマルジョン100gに、架橋剤として(CH₃)₃Si-O-[(CH₃)₂(H)Si

-O]₃₈-Si(CH₃)₃で示されるSi-H含有オルガノポリシロキサンの50%エマルジョン1g、触媒としてジオクチルスズジラウレート50%エマルジョン1gを配合したものをアルミシャーレに5g入れ、105℃で2時間乾燥した後の状態を比較した。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、低分子シロキサンの副生が少ない高重合度シロキサンラテックスエマルジョンを製造することが可能であり、これらのエマルジョンは揮発性シロキサンの少ない繊維処理剤、離型剤、コーテ

ィング剤などとして有用である。